

УДК 543.422.8

ИЗУЧЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ТАНТАЛО-НИОБАТОВ В КАССИТЕРИТАХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

О.Ю.Белозерова, В.М.Макагон
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1 А
obel@igc.irk.ru, vmak@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 31 марта 2005 г.

Разработана методика рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) минералов - касситеритов и тантало-ниобатов. Изучен фазовый и химический состав касситеритов редкометальных пегматитов Восточно-Саянского пояса и включений в них тантало-ниобатов. Установлено, что Nb и Ta находятся в касситеритах как в изоморфной форме, замещая Sn в матрице минерала, так и в виде минеральных микро- и субмикровключений размером от 2 до 100 мкм. Показаны особенности и характер изменения состава включений тантало-ниобатов (группы колумбита, микролита) в процессе формирования редкометальных пегматитов в различных пегматитовых полях Восточно-Саянского пояса.

Белозерова Ольга Юрьевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, экология, исследование микрочастиц, минералогия.

Автор 73 научных публикаций, в том числе 1 монографии.

Макагон Владимир Митрофанович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: геология, минералогия, геохимия и генезис гранитных пегматитов различных формаций.

Автор 190 научных публикаций, в том числе 7 монографий.

Касситерит относится к минералам, в которых содержится широкий спектр элементов-примесей, таких как Fe, Mn, Ti, Nb, Ta и W. При изучении его состава необходимо иметь более детальную информацию о механизмах вхождения и характере распределения элементов в этом минерале. Для касситеритов из редкометальных пегматитов характерны высокие содержания Ta и Nb. Изучение форм их вхождения в касситерит важно как для понимания кристаллохимии этого минерала и особенностей эволюции состава пегматитов, так и для решения некоторых вопросов технологии извлечения Ta из оловянных шлаков.

Целью настоящей работы явилось изучение методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа фазового и химического состава касситеритов редкометальных пегматитов Восточно-Саянского пояса и включений в них тантало-ниобатов.

Объекты исследования

В Восточно-Саянском поясе редкометальных

пегматитов, содержащих касситериты, выделяются две группы пегматитовых полей – юго-восточная и северо-западная. Первая из них представлена редкометальными пегматитами сподуменово-тантал-олово-литиевому и к комплексному (Cs-Ta-Li) эволюционным геохимическим рядам, каждый из которых представлен несколькими парагенетическими типами. В этой группе нами изучены Урикское (Li), Бельское и Калгинское (Ta-Sn-Li), Гольцовое и Малореченское (комплексные) поля. Пегматитовые поля северо-западной группы принадлежат к пегматитам фосфор-тантал-литиевого (Александровское) и комплексного (Вишняковское) эволюционных геохимических рядов петалитовой подформации, также включающих группы парагенетических типов.

Образцы исследуемых касситеритов были отобраны в основном из пегматитов сподуменово-тантал-олово-литиевого юго-восточной группы пегматитовых полей и в меньшей – петалитовой подформации в северо-западной части пояса.

Методика РСМА минералов касситеритов и тантало-ниобатов

Подготовка образцов к исследованию

Для проведения исследований образцы касситеритов готовили в виде запрессовок в эпоксидной смоле, согласно рекомендациям авторов [1-3]. Полировали послойно с помощью абразивных материалов до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [2]. Для обеспечения электропроводности и снятия электростатического заряда с исследуемых образцов, методом напыления в вакууме на их поверхность наносили пленку углерода толщиной 20-30 нм [1].

Аппаратура и условия проведения анализа

Исследования касситеритов и тантало-ниобатов проведены на микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония) с волновой регистрацией рентгеновского излучения. Для выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала предварительно были изучены спектры исследуемых минералов, зависимости относительных интенсивностей определяемых элементов от разных напряжений и токов зонда. Условия анализа выбраны с учетом свойств изучаемого материала. Согласно рекомендациям авторов [4], оптимальным для анализа касситеритов и тантало-ниобатов является ускоряющее напряжение 15 кВ. Результаты наших исследований показали, что при проведении анализа при 15 кВ наложение аналитических линий в

тантало-ниобатах проявляется меньше, чем при 20 кВ. Но при 15 кВ наблюдается занижение содержаний тантала на 10-15 отн. % в матрице касситерита по сравнению с данными, полученными при 20 кВ, обусловленное, на наш взгляд, возможной неопределенностью массовых коэффициентов поглощения для $TaM\alpha$ -линии при расчете поправок на матричные эффекты. Поэтому касситериты были проанализированы при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 10 мкм, экспозиции съемки 10 с. Для проведения анализа тантало-ниобатов, учитывая малый размер их выделений, выбраны: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1-10 мкм, экспозиция съемки 10 с.

В качестве аналитических линий и образцов сравнения использовали ($NaK\alpha$ -) альбит, ($SiK\alpha$ -, $CaK\alpha$ -) голубой диопсид, ($AlK\alpha$ -) пироп C-153, ($FeK\alpha$ -) пироп O-145, ($MnK\alpha$ -) Mn-гранат, ($TiK\alpha$ -) рутил, ($TaL\alpha$ -, $TaM\alpha$ -) чистый металл тантала, ($NbL\alpha$ -) сплав ниобия и алюминия, ($SnL\alpha$ -) касситерит.

Расчет концентраций определяемых элементов

Поправочные факторы на матричные эффекты учтены PAP-методом [5]. Пересчет относительных интенсивностей в содержания определяемых элементов выполнен по программе MARSHALL [6], адаптированной в математическом обеспечении микроанализатора Superprobe-733. Коэффициенты поглощения рентгеновского излучения рассчитаны по Маренкову [7]. Фоновые интенсивности определены расчетным способом [8].

Учет наложения аналитических линий

Серьезной проблемой при анализе касситеритов и тантало-ниобатов является наложение аналитических линий. При использовании кристалла-анализатора PET $TaL\gamma$ -линия налагается на линию $NbL\alpha_1$, $SnL\beta_{1,4}$ -линии - на линию $CaK\alpha_1$. При использовании LiF в качестве кристалла-анализатора $NbK\beta_{2,4}$ -линии налагаются на линию $FeK\alpha$; $TaM\alpha_1$ -линия налагается на линию $SiK\alpha$, и $SnL\alpha_1$ -линия - на линию $SiK\alpha$, на кристалле-анализаторе TAP. Наложение аналитических линий учтено с помощью коэффициентов наложения, экспериментально определенных на образцах известного состава и рассчитанных на 1 % содержания налагающегося компонента. Определенные значения коэффициентов наложения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные коэффициенты наложения аналитических линий, рассчитанные на 1 % содержания налагающегося компонента

Ускоряющее напряжение, кВ	Кристалл-анализатор	Аналитическая линия налагающегося элемента	Аналитическая линия определяемого элемента	Коэффициент наложения
15	TAP	TaM α_1	SiK α_1	0,011
		SnL α_1	SiK α_1	0,001
	LIF	NbK $\beta_{2,4}$	FeK α_1	0,003
	PET	TaL γ_1	NbL α_1	0,024
		SnL $\beta_{1,4}$	Ca K α_1	0,014
20	TAP	Ta M α_1	SiK α_1	0,030
		SnL α_1	SiK α_1	0,002
	LIF	NbK $\beta_{2,4}$	FeK α_1	0,004
	PET	TaL γ_1	NbL α_1	0,029
		SnL $\beta_{1,4}$	Ca K α_1	0,023

Профильное исследование касситеритов

Исследование фазового и химического состава матрицы касситеритов и мелких фазовых включений тантало-ниобатов проведено сканированием площадей поверхности зерен по взаимно перпендикулярным линейным горизонтальным и вертикальным профилям. Длина каждого профиля в среднем составляла от 1000 до 2000 мкм в зависимости от размера самого зерна. Шаг сканирования 10 мкм. Размер включений оценивали в режиме растрового электронного микроскопа с погрешностью менее 10 % относительных.

Метрологические характеристики методики

Метрологические характеристики методики оценены на образцах сравнения известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии им. А. А. Трофимука СО РАН в г. Новосибирске. Из-за отсутствия образцов сравнения адекватного состава для определенных диапазонов концентраций, метрологические характеристики для Sn, Ta и Nb дополнительно оценены на анализируемых образцах касситеритов и включений тантало-ниобатов по среднему определяемому содержанию элемента. Число измерений для каждого диапазона составляло от 5 до 20. Данные приведены в табл. 2 и 3.

Для каждого определяемого элемента рассчитаны среднее значение (C_{cp}), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r), относительное стандартное отклонение для 2-й категории анализа (σ_r), доверительный интервал (ΔC). В табл. 2 и 3 также приведены аттестованные значения содержаний ($C_{ат}$), допустимые относительные стандартные отклонения ($\sigma_{г.доп}$) для горных пород и минералов для соответствующих интервалов содержаний [9] и ($\sigma_{г.доп}$) для

2-й категории анализа [10].

Доверительные интервалы оценены с доверительной вероятностью 95 % для случая n измерений:

$$\Delta C = t \cdot S / \sqrt{n} . \quad (1)$$

Относительное стандартное отклонение для 2-й категории анализа определено по формуле из работы [10]:

$$\sigma_r = 100 \cdot 0,02 \cdot C^{0,8495} / C . \quad (2)$$

Из таблиц 2, 3 видно, что относительные стандартные отклонения (S_r , σ_r), характеризующие воспроизводимость определений, не превышают допустимых значений ($\sigma_{г.доп}$) для всех определяемых элементов. Предложенная методика по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко 2-й категории анализов [9-10].

Результаты и их обсуждение

На микроанализаторе Superprobe-733 по разработанной методике РСМА изучен фазовый и химический состав касситеритов редкометалльных пегматитов Восточно-Саянского пояса и включений тантало-ниобатов в этих касситеритах. В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах исследованы поверхность, формы выделения фазовых включений, оценены размеры и однородность их распределения.

Результаты исследований касситеритов показали, что Ta и Nb в них находятся как в изоморфной форме, замещая Sn в матрице минерала, так и в виде микро- и субмикровключений тантало-ниобатов различной ограненной формы размером от 2 до 100 мкм, расположенных хаотично в объеме кристаллов.

Таблица 2

Метрологические характеристики методики для тантало-ниобатов при ускоряющем напряжении 15 кВ

Элемент оксид- ная форма)	Интервал со- держаний, мас. %	Образец сравнения	C _{ар} , мас. %	C _{сп} , мас. %	S	S _r , %	σ _r , % (2 кат.)	σ _{гдон} , % [9]	σ _{гдон} , % [10]	Δ C, мас. %
Na ₂ O	2-4,99	Вср-2g	3,27	3,29	0,047	1,44	1,67	8,0	4,0-2,8	0,023
Na ₂ O	10-19,99	Альбит	11,82	11,75	0,113	0,97	1,38	3,5	2,8-2,0	0,055
Al ₂ O ₃	10-19,99	Вср-2g	13,80	13,65	0,173	1,26	1,35	3,5	2,8-2,0	0,167
SiO ₂	50-59,99	Вср-2g	54,11	54,10	0,578	1,07	1,10	0,8	2,8-2,0	0,283
CaO	5-9,99	Вср-2g	6,95	6,91	0,102	1,48	1,49	5,0	4,0-2,8	0,049
CaO	5-9,99	Пироп-Уд92	7,54	7,51	0,088	1,17	1,48	5,0	4,0-2,8	0,063
CaO	20-29,99	Диопсид	25,84	25,70	0,105	0,41	1,23	2,1	2,8-2,0	0,061
TiO ₂	2-4,99	Вср-2g	2,24	2,22	0,039	1,75	1,77	5,4	4,0-2,8	0,019
Nb ₂ O ₅	1-1,99	A*	-	1,65	0,120	7,24	1,85	7,5	4,0-2,8	0,072
Nb ₂ O ₅	2-4,99	A*	-	4,65	0,236	5,079	1,59	6,0	4,0-2,8	0,159
Nb ₂ O ₅	5-9,99	A*	-	6,67	0,295	4,43	1,50	5,4	4,0-2,8	0,170
Nb ₂ O ₅	10-19,99	A*	-	17,94	0,407	2,27	1,29	-	2,8-2,0	0,235
Nb ₂ O ₅	20-29,99	A*	-	27,28	0,323	1,186	1,21	-	2,8-2,0	0,187
Nb ₂ O ₅	30-39,99	A*	-	32,41	0,385	1,189	1,18	-	2,8-2,0	0,223
Nb ₂ O ₅	30-39,99	A*	-	38,63	0,485	1,26	1,15	-	2,8-2,0	0,280
Nb ₂ O ₅	40-49,99	A*	-	45,70	0,218	0,48	1,12	-	2,8-2,0	0,126
Nb ₂ O ₅	50-59,99	A*	-	52,54	0,244	0,46	1,10	-	2,8-2,0	0,141
Nb ₂ O ₅	50-59,99	A*	-	59,42	0,597	1,006	1,08	-	2,8-2,0	0,361
Nb ₂ O ₅	60-69,99	A*	-	63,43	0,511	0,80	1,07	-	2,8-2,0	0,343
Nb ₂ O ₅	90-99,99	Сплав Nb, Al	130,89	130,05	0,472	0,36	0,96	-	2,8-2,0	0,587
Ta ₂ O ₅	1-1,99	A*	-	1,47	0,096	6,55	1,89	5,0	4,0-2,8	0,101
Ta ₂ O ₅	10-19,99	A*	-	18,63	0,799	4,29	1,29	-	2,8-2,0	0,571
Ta ₂ O ₅	20-29,99	A*	-	28,61	0,795	2,77	1,21	-	2,8-2,0	0,534
Ta ₂ O ₅	30-39,99	A*	-	35,11	0,614	1,75	1,17	-	2,8-2,0	0,390
Ta ₂ O ₅	30-39,99	A*	-	38,26	0,421	1,10	1,16	-	2,8-2,0	0,255
Ta ₂ O ₅	40-49,99	A*	-	43,12	0,482	1,12	1,13	-	2,8-2,0	0,306
Ta ₂ O ₅	50-59,99	A*	-	55,81	0,744	1,33	1,09	-	2,8-2,0	0,450
Ta ₂ O ₅	50-59,99	A*	-	58,49	0,291	0,50	1,08	-	2,8-2,0	0,136
Ta ₂ O ₅	60-69,99	A*	-	63,19	0,557	0,88	1,07	-	2,8-2,0	0,354
Ta ₂ O ₅	60-69,99	A*	-	66,28	0,476	0,72	1,06	-	2,8-2,0	0,288
Ta ₂ O ₅	70-79,99	A*	-	71,41	0,600	0,84	1,05	-	2,8-2,0	0,332
Ta ₂ O ₅	70-79,99	A*	-	77,40	0,258	0,33	1,04	-	2,8-2,0	0,149
Ta ₂ O ₅	90-99,99	Металл Ta	122,09	122,6	0,406	0,33	0,97	-	2,0	0,505
SnO ₂	0,5-0,99	A*	-	0,62	0,021	3,43	2,15	7,5	5,6-4,0	0,011
SnO ₂	0,5-0,99	A*	-	0,78	0,035	4,53	2,07	7,5	5,6-4,0	0,019
SnO ₂	1-1,99	A*	-	1,67	0,042	2,54	1,85	5,7	4,0-2,8	0,023
SnO ₂	90-99,99	SnO ₂	99,99	99,66	0,071	0,071	1,00	-	2,0	0,041
FeO	5-9,99	Пироп-С153	7,59	7,51	0,112	1,50	1,48	4,3	4,0-2,8	0,062
FeO	5-9,99	Пироп-Уд92	7,20	7,18	0,067	0,93	1,49	4,3	4,0-2,8	0,048
FeO	10-19,99	Пироп-О145	10,10	10,10	0,076	0,75	1,41	2,8	2,8-2,0	0,042
FeO	10-19,99	Вср-2g	12,04	12,05	0,158	1,31	1,38	2,8	2,8-2,0	0,075
MnO	0,1-0,199	Вср-2g	0,18	0,182	0,005	2,57	2,59	11,0	5,6-4,0	0,002
MnO	5-9,99	Mn-гранат	9,94	9,89	0,171	1,73	1,42	2,0	4,0-2,8	0,109

Примечание. A* – анализируемое включение минерала тантало-ниобата.

Таблица 3

Метрологические характеристики методики для касситеритов при ускоряющем напряжении 20 кВ

Элемент оксид-ная форма	Интервал со-держаний, мас. %	Образец сравнения	C _{ат.} мас. %	C _{сп.} мас. %	S	S _{г.} %	σ _{г.} % (2 кат.)	σ _{г.доп.} % [9]	σ _{г.доп.} % [10]	Δ C, мас. %
SnO ₂	90-99,99	SnO ₂	99,99	99,89	0,431	0,43	1,00	-	2,0	0,221
Ta ₂ O ₅	0,5-0,99	A*	-	0,83	0,019	2,30	2,06	6,5	5,6-4,0	0,012
Ta ₂ O ₅	2-4,99	A*	-	2,39	0,076	3,20	1,75	4,3	4,0-2,8	0,042
Ta ₂ O ₅	2-4,99	A*	-	4,639	0,067	1,45	1,59	4,3	4,0-2,8	0,039
Ta ₂ O ₅	5-9,99	A*	-	6,35	0,069	1,09	1,51	3,5	4,0-2,8	0,044
Ta ₂ O ₅	90-99,99	Металл Ta	122,09	122,86	0,331	0,27	0,97	-	2,0	0,412
Nb ₂ O ₅	0,5-0,99	A*	-	0,67	0,024	3,58	2,12	9,3	5,6-4,0	0,016
Nb ₂ O ₅	1-1,99	A*	-	1,24	0,035	2,78	1,93	7,5	4,0-2,8	0,023
Nb ₂ O ₅	90-99,99	Сплав Nb, Al	130,89	129,95	0,766	0,59	0,96	-	2,8-2,0	0,804
TiO ₂	0,5-0,99	Bir-1g	0,96	0,96	0,055	5,73	2,01	9,0	5,6-4,0	0,039
TiO ₂	2-4,99	Bhvo-2g	2,71	2,75	0,043	1,568	1,72	5,4	4,0-2,8	0,033
TiO ₂	90-99,99	Рутил	99,99	99,54	0,537	0,54	1,00	-	2,0	0,341
FeO	5-9,99	Пироп-C153	7,59	7,36	0,192	2,61	1,48	4,3	4,0-2,8	0,201
FeO	10-19,99	Пироп-O145	10,10	10,10	0,206	2,04	1,41	2,8	2,8-2,0	0,145
MnO	0,1-0,199	Пироп-O145	0,17	0,17	0,018	10,48	2,61	11,0	5,6-4,0	0,019
MnO	0,2-0,499	Пироп-C153	0,32	0,33	0,011	3,50	2,37	8,0	5,6-4,0	0,014
MnO	5-9,99	Mn-гранат	9,94	9,86	0,124	1,26	1,42	2,0	4,0-2,8	0,096
CaO	2-4,99	Mn-гранат	2,24	2,21	0,047	2,12	1,77	6,8	4,0-2,8	0,030
CaO	2-4,99	Пироп-C153	3,40	3,71	0,128	3,44	1,64	6,8	4,0-2,8	0,134

Примечание. A* – анализируемое включение минерала касситерита.

Основная часть изученных включений представлена тантало-ниобатами группы колумбита (рис. 1) с изменением средних содержаний Nb₂O₅ от 16,92 до 63,65 мас. % и Ta₂O₅ – от 21,23 до 67,24 % (табл. 4), при этом в единичных определениях содержание Nb₂O₅ понижается до 13,57 %, а Ta₂O₅ повышается до 70,47 %.

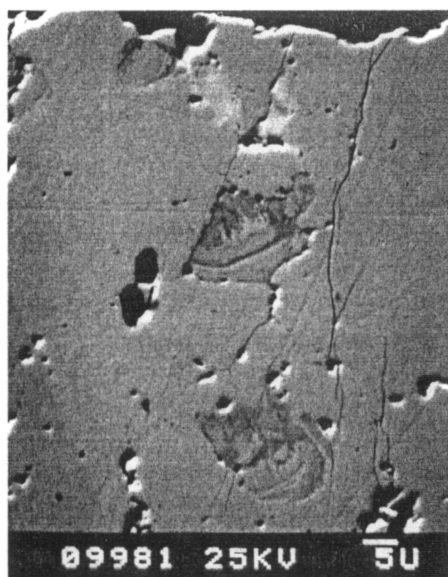


Рис. 1. Включения колумбита-танталита разного состава в касситерите. Изображение в обратно рассеянных электронах. Ускоряющее напряжение - 25 кВ. Размер маркера - 5 мкм. Фотография выполнена А. Ведеполь (ЮАР)

Необходимо отметить наличие прямой корреляции между Ta и Mn, а также между Nb и Fe, однако это наблюдается только в случае максимальных и минимальных содержаний этих элементов. Наиболее высокие содержания Mn и Ta характерны для включений в касситерите позднего кварц-мусковитового агрегата в литиевом пегматите Малореченского поля, представленных манганотанталитом (рис. 2).

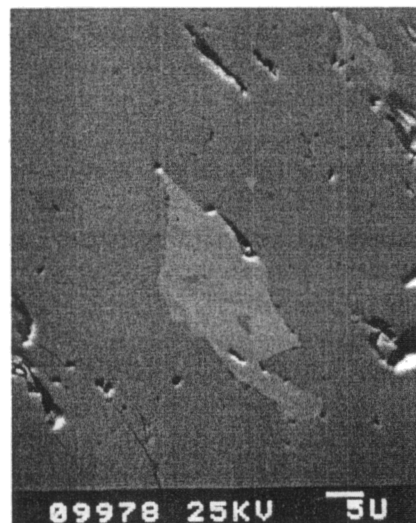


Рис. 2. Неоднородное включение манганотанталита в касситерите. Изображение в обратно рассеянных электронах. Ускоряющее напряжение - 25 кВ. Размер маркера - 5 мкм. Фотография выполнена А. Ведеполь (ЮАР)

Таблица 4

Состав микровключений тантало-ниобатов группы колумбита в касситеритах Восточно-Саянского пояса

Эволюционный геохимический ряд	Парагенетический тип	Состав включений, мас. %				
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SnO ₂	FeO	MnO
Литиевый	Поздний кварц-мусковитовый	16,92	66,52	0,41	н.о.	15,12
Ta-Sn- литиевый	Мусковит-кварцевый	39,52	38,80	0,39	12,50	4,47
	Альбит-мусковит-кварцевый	50,24	30,09	0,89	17,45	0,74
		47,36	30,80	1,03	4,53	11,59
		44,40	34,90	1,48	14,87	2,59
	Альбитовый со сподуменом	23,85	58,44	0,62	5,21	9,94
Комплексный	Альбит-микроклиновый (Р)	52,02	26,62	0,98	11,67	6,07
		46,41	32,03	0,98	11,31	5,54
	Альбит-микроклиновый (П)	39,76	38,19	0,46	7,52	9,16
		37,83	40,78	0,57	12,07	4,07
	Мусковит-кварцевый (Общ) (жила с поллуцитом и сподуменом)	63,65	21,23	н.о.	10,96	6,58
		53,49	28,21	0,25	9,88	7,11
		32,69	49,89	0,64	12,46	3,25
		25,46	58,04	0,56	11,29	4,16
		17,78	67,24	н.о.	9,10	6,58
	Мусковит-кварцевый (Р) (жила с поллуцитом и сподуменом)	50,82	29,56	н.о.	11,71	5,58
		39,66	42,24	0,70	10,71	5,16
		23,83	58,86	0,56	8,92	6,02
	Мусковит-кварцевый (П) (жила с поллуцитом и сподуменом)	53,13	29,87	0,27	11,69	5,54
		44,58	37,96	0,56	13,40	3,04
		30,60	55,27	1,00	13,90	1,50
		21,31	58,38	0,31	10,78	5,31
Р-Ta-литиевый	Микроклин-альбитовый	24,63	57,04	3,34	7,10	7,94
	Кварцевое ядро	42,58	36,86	0,68	3,19	13,96
		32,63	45,56	1,14	1,86	14,10

Примечания. (Р) – ранний темноокрашенный касситерит; (П) – поздний светлый касситерит; (Общ) – включения в неразделенном образце; н.о. – не обнаружено (обозначает отсутствие значений).

В нем полностью отсутствует Fe, хотя отношение Ta₂O₅/Nb₂O₅ изменяется в широких пределах (от 3 до 5). При этом корреляция между содержаниями Ta и Mn или Nb и Fe отсутствует. В раннем темноокрашенном касситерите из мусковит-кварцевой приконтактной зоны комплексных пегматитов Гольцового поля отмечен ферроколумбит с наиболее высокими содержаниями Nb и Fe. Анализ большого количества включений минералов группы колумбита из касситерита этого пегматита показал, что их состав изменяется в широких пределах, но независимо от соотношения Nb и Ta наблюдается преобладание Fe над Mn. В некоторых образцах касситерита из Ta-Sn-Li пегматита (альбитовый со сподуменом пегматит, Калгинское поле) отмечаются очень широкие вариации отношения MnO/FeO (от 0,8 до 6,2) при почти не изменяющихся содержаниях Ta₂O₅ и Nb₂O₅.

Кроме тантало-ниобатов группы колумбита в

касситерите встречаются микролит и тантало-ниобаты Са – ферсмит и ринерсонит (табл. 5). Микролит особенно характерен для касситерита кварцевого ядра фосфор-тантал-литиевых пегматитов петалитовой подформации (Александровское поле), хотя часть включений здесь и представлена тантало-ниобатами группы колумбита, тем не менее включения микролита распространены в виде самостоятельного минерала, и нахождение его в виде включений в касситерите вполне закономерно. При этом для касситерита более ранних микроклин-альбитовых пегматитов в этом поле характерны тантало-ниобаты группы колумбита. В сподуменовой подформации микролит наблюдается только в касситерите комплексных пегматитов Гольцового поля, где он распространен гораздо реже, чем тантало-ниобаты группы колумбита, являющиеся главными минералами включений.

Таблица 5

Состав микровключений микролита и ферсмита-ринерсонита в касситеритах Восточно-Саянского пояса

№ образца	Содержание, мас. %										
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SnO ₂	FeO	MnO	Сумма
1	6,03	н.о.	н.о.	9,93	0,35	1,97	77,32	0,69	н.о.	н.о.	96,29
2	5,37	н.о.	н.о.	10,71	0,41	1,92	81,98	0,31	0,10	н.о.	100,80
3	5,45	н.о.	н.о.	11,23	0,47	4,80	72,29	4,08	н.о.	0,17	98,49
4	3,90	0,16	1,69	12,36	0,83	4,87	71,92	3,29	н.о.	н.о.	99,02
5	5,71	н.о.	0,12	12,52	1,80	6,29	68,89	1,74	н.о.	н.о.	97,07
6	5,61	н.о.	н.о.	12,05	1,58	6,98	68,74	1,04	н.о.	н.о.	96,00
7	5,86	н.о.	н.о.	10,86	1,06	2,80	77,22	0,67	н.о.	н.о.	98,47
8	н.о.	н.о.	н.о.	15,34	0,62	59,58	20,24	0,53	н.о.	н.о.	96,31
9	н.о.	н.о.	н.о.	13,44	0,67	43,79	40,04	0,63	н.о.	н.о.	98,57
10	н.о.	н.о.	н.о.	13,27	1,18	40,76	40,64	0,55	н.о.	н.о.	96,40
11	<0,2	н.о.	<0,1	14,00	1,71	45,26	39,78	0,83	н.о.	н.о.	101,70
12	н.о.	н.о.	<0,1	14,68	0,89	63,20	18,95	0,33	н.о.	н.о.	98,10
13	н.о.	н.о.	<0,1	13,28	2,09	45,88	37,13	0,78	0,19	н.о.	99,44
14	н.о.	н.о.	0,59	14,18	1,92	40,60	43,23	0,76	<0,1	н.о.	101,32
15	н.о.	н.о.	0,11	13,46	1,96	44,09	37,49	0,64	н.о.	н.о.	97,75
16	<0,2	н.о.	н.о.	15,05	0,41	8,88	75,33	1,51	0,51	0,12	101,87

Примечания. 1 – 4 – микролит из мусковит-кварцевого агрегата комплексного пегматита (сподуменовая подформация); 5 – 7 – микролит из кварцевого ядра фосфор-тантал-литиевого пегматита (петалитовая подформация); 8 – 14 – ферсмит из кальцит-флюорит-микроклин-альбитового пегматита; 15 – ферсмит и 16 – ринерсонит из мусковит-кварцевого комплекса (8 – 16 – Ta-Sn-Li ряд, сподуменовая подформация); н.о. – не обнаружено (обозначает отсутствие значений).

Кальциевые тантало-ниобаты – ферсмит (CaNb₂O₆) и ринерсонит (CaTa₂O₆) в гранитных пегматитах очень редки, особенно ферсмит. В пегматитах Восточно-Саянского пояса ферсмит широко распространен только в касситерите наиболее позднего кальцит-флюорит-альбит-микроклинового агрегата Ta-Sn-Li пегматитов Бельского поля. Именно в последней ассоциации касситерит содержит только включения ферсмита как в ранних темноокрашенных, так и в поздних светлых зонах. В касситерите мусковит-кварцевого агрегата наблюдаются включения, состав которых изменяется от ринерсонита к ферсмит, но они редки, а в альбит-мусковит-кварцевом комплексе они отсутствуют. В этих комплексах распространены включения тантало-ниобатов группы колумбита.

Сопоставление содержаний Ta, Nb, Mn и Fe, полученных при анализе матрицы касситеритов, показало, что в структуру этого минерала входит от 0,34 до 1,23 % Nb₂O₅, от 0,37 до 6,35 % Ta₂O₅, от 0,22 до 0,77 % FeO и от 0,11 до 0,77 % MnO, также иногда отмечается наличие содержания CaO, изменяющегося от 0,07 до 0,15 % и TiO₂ от 0,10 до 0,48 % (табл. 6). При этом Nb, Mn и Fe в части образцов полностью отсутствуют. Распределение Ta и Nb в матрице часто неравномерно, и первый в

ней значительно преобладает над вторым. При высоких содержаниях Ta₂O₅ ниобий отсутствует, при этом могут наблюдаться очень мелкие точки микровключений манганотанталита. Наблюдаются значительные различия содержаний Ta и Nb в касситеритах из пегматитов различных эволюционных геохимических рядов и парагенетических типов.

Закключение

Разработана методика РСМА минералов касситеритов и тантало-ниобатов. Предложенная методика по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко 2-й категории анализов. С использованием разработанной методики изучен фазовый и химический составы касситеритов редкометальных пегматитов Восточно-Саянского пояса и включений в них тантало-ниобатов.

В результате исследований касситеритов редкометальных пегматитов установлено, что Nb и Ta находятся в касситеритах как в изоморфной форме, замещая Sn в матрице минерала, так и в виде минеральных включений (танталит-колумбит, микролит, ферсмит, ринерсонит). В изоморфном виде в касситеритах Ta часто преобладает над Nb. Распределение их в матрице минерала обыч-

но неравномерное. Наблюдаются значительные различия содержаний этих элементов в касси-

теритах из пегматитов разных эволюционных геохимических рядов и парагенетических типов.

Таблица 6

Состав матрицы касситеритов из редкометальных пегматитов Восточно-Саянского пояса

Тип под- формации	Эволюционный геохимический ряд пегматитов	Парагенетический тип пегматитов в эволю- ционном ряду	Содержание, мас. %							
			SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	FeO	MnO	CaO	Сумма
Сподуме- новая	Литиевый	I	98,44	0,83	0,34	0,48	0,28	н.о.	<0,07	100,40
		II	97,85	0,95	н.о.	0,14	0,22	н.о.	0,07	99,23
			94,37	2,57	0,69	0,28	0,53	н.о.	н.о.	98,43
		III	99,52	0,86	н.о.	0,10	0,22	н.о.	0,08	100,78
			97,69	2,21	0,48	н.о.	0,38	н.о.	0,07	100,83
		Комплексный	IV	97,58	0,91	0,57	0,19	0,31	н.о.	н.о.
	93,76			3,17	1,23	0,17	0,77	н.о.	<0,07	99,13
	V		96,43	2,41	н.о.	н.о.	н.о.	0,33	0,10	99,27
			93,70	4,70	н.о.	н.о.	н.о.	0,49	0,10	98,99
	VI		98,33	0,71	н.о.	0,19	н.о.	н.о.	<0,07	99,28
		91,03	6,35	н.о.	0,19	<0,10	0,77	<0,07	98,42	
Петалито- вая	Фосфор-тантал- литиевый	VII	96,35	2,01	н.о.	0,12	0,23	н.о.	0,07	98,78
			95,23	3,48	н.о.	0,10	0,36	0,11	0,15	99,43
		VIII	100,59	0,37	н.о.	<0,10	н.о.	н.о.	<0,07	99,02
			93,64	4,66	н.о.	<0,10	<0,10	0,52	0,07	99,02

Примечания. Парагенетический тип пегматитов в эволюционном ряду: I – сподумен-кварц-микроклин-плагиоклазовый, II – сподумен-кварц-альбит-микроклиновый, III – альбит-кварц-сподуменовый, IV – сподумен-альбит-кварц-микроклиновый, V – кварц-альбитовый, VI – лепидолит-кварц-альбитовый, VII – кварц-клевеландитовый, VIII – альбит-лепидолит-кварцевый; н.о. – не обнаружено (обозначает отсутствие значений).

Изучение химического состава включений тантало-ниобатов показало особенности и характер изменения их состава (группы колумбита, микролита) в процессе формирования пегматитов в различных пегматитовых полях.

Авторы выражают благодарность А. Ведеполь

(ЮАР) за выполненные и любезно предоставленные фотоснимки микровключений тантало-ниобатов в касситерите.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-05-65293.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гвоздовер Р.С. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Пер. с англ. / Р.С.Гвоздовер, Л.Ф.Комолова. М.: Мир, 1984. Т.2. 348 с.
2. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Методические рекомендации / Под ред. Ю.И.Маликова. Новосибирск: изд. ИГиГ СО АН СССР, 1983. 36 с.
3. Павлова Л.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов / Л.А.Павлова, О.Ю.Белозерова, Л.Ф.Парадина, Л.Ф.Суворова. Новосибирск: Наука, 2000, 223 с.
4. Novak M. Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl-columbite granitic pegmatite, Mar-sikov, Czech Republic / M.Novak, P.Cerny, P.Uher // European Journal of Mineralogy. 2003.V. 15, № 3. P.565-574.
5. Pouchou J.L. A new model for quantitative x-ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples / J.L. Pouchou, F. Pichoir // Rech. Aerospat. 1984. V. 3. P. 13-38.
6. Канакин С.В. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC / С.В. Канакин, Н.С. Карманов // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектр. anal. Иркутск, 1998. С. 67.
7. Маренков О.С. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации. Л.: Машиностроение, 1982. Вып. 3. 101 с.
8. Карманов Н.С. Моделирование тормозной составляющей фона в РСМА с волновой дисперсией / Н.С. Карманов, С.В. Канакин // Тез. докл. IV Всерос. конф. по рентгеноспектр. anal. Иркутск, 2002. С. 34.

9. Остроумов Г.В. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979. 400 с.

10. Thompson M. GeoPT 1. International proficiency test

for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) / M. Thompson, Ph.J. Potts and P.C. Webb // Geostandards Newsletter. 1996. V.20, № 2. P.295-325.

* * * * *

INVESTIGATION OF COLUMBITE-TANTALITE INCLUSIONS IN CASSETERITES OF RARE METAL PEGMATITE BY X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS

O.Yu.Belozerova, V.M.Makagon

The X-ray electron probe microanalysis (EPMA) technique is developed for the minerals of cassiterite and columbite-tantalite. The phase and chemical composition of rare metal pegmatite cassiterites of the East Sayan Mts and their inclusions of columbite-tantalite were studied using the EPMA technique. The results of investigations show that niobium and tantalum are contained both in isomorphous form, substituting the tin in the matrix of mineral, and as mineral inclusions with size of 2-100 mm. The detailed study of phase and chemical composition of columbite-tantalite inclusions indicates the features of their compositional variations (columbite group and microlite) in the process of rare metal pegmatite formation in different pegmatite fields of the East Sayan Mts.
